

- EPODOC / EPO

PN - DE4100839 A 19920716  
 PD - 1992-07-16  
 PR - DE19914100839 19910114  
 OPD - 1991-01-14  
 TI - Aq. acidic oxidising bath for removing tin@ or alloy layers  
 - from printed circuit boards, contg. phenyl or benzyl quat.  
 ammonium salt to prevent corrosion of copper  
 AB - Aq. acidic bath for removing tin or tin/lead coatings from  
 copper surfaces consists of at least one (in)organic acid (A), at  
 least one oxidising agent (B) and, as inhibitor of copper  
 corrosion, a quat. ammonium salt of formula (I) at 0.05-1 g/l. In  
 (I), R1 and R2 = 1-4C alkyl; R3 = 8-18C alkyl; R4 = H or 1-4C  
 alkyl; Xm- = m-valent anion; m = 1-4; n = 0 or 1. Pref., R1, = R2  
 = Me; R3 = 10-18C alkyl; R4 = H; X = Cl, Br, F, sulphate,  
 methanesulphonate NO3 or BF4; n = 1.  
 - A is pref. HCl, HBr, H2SO4, MeSO3H, 2-hydroxyethane  
 sulphonic acid, HNO3, HBF4 and/or 1-hydroxyethane  
 -1,1-diphosphonate, pref. at 20-300 g/l. (B) is pref. H2O2 (at  
 1-20 g/l); FeCl3 (at 4-9 g/l) and/or HNO3 (at over 150 g/l). (I)  
 is usually 0.05-0.3 g/l.  
 - USE/ADVANTAGE - To remove temporary protecting layers from  
 printed circuit boards. (I) can be used in all types of stripping  
 baths; is effective at very low concn.; and is readily available  
 at reasonable cost.  
 IN - TSCHANG CHUNG-JI (DE)  
 PA - BASF AG (DE)  
 EC - C23F1/44 ; H05K3/06C  
 IC - C07C211/63 ; C23F1/44 ; C23G5/00 ; H05K3/22  
 - WPI / DERWENT

TI - Aq. acidic oxidising bath for removing tin@ or alloy layers  
 - from printed circuit boards, contg. phenyl or benzyl quat.  
 ammonium salt to prevent corrosion of copper  
 PR - DE19914100839 19910114  
 PN - DE4100839 A 19920716 DW199230 C23F1/44 004pp  
 PA - (BADI ) BASF AG  
 IC - C07C211/63 ; C23F1/44 ; C23G5/00 ; H05K3/22  
 IN - TSCHANG C  
 AB - DE4100839 Aq. acidic bath for removing tin or tin/lead  
 coatings from copper surfaces consists of at least one  
 (in)organic acid (A), at least one oxidising agent (B) and, as  
 inhibitor of copper corrosion, a quat. ammonium salt of formula  
 (I) at 0.05-1 g/l. In (I), R1 and R2 = 1-4C alkyl; R3 = 8-18C  
 alkyl; R4 = H or 1-4C alkyl; Xm- = m-valent anion; m = 1-4; n = 0  
 or 1. Pref., R1, = R2 = Me; R3 = 10-18C alkyl; R4 = H; X = Cl,  
 Br, F, sulphate, methanesulphonate NO3 or BF4; n = 1.  
 - A is pref. HCl, HBr, H2SO4, MeSO3H, 2-hydroxyethane  
 sulphonic acid, HNO3, HBF4 and/or 1-hydroxyethane  
 -1,1-diphosphonate, pref. at 20-300 g/l. (B) is pref. H2O2 (at  
 1-20 g/l); FeCl3 (at 4-9 g/l) and/or HNO3 (at over 150 g/l). (I)  
 is usually 0.05-0.3 g/l.  
 - USE/ADVANTAGE - To remove temporary protecting layers from  
 printed circuit boards. (I) can be used in all types of stripping  
 baths; is effective at very low concn.; and is readily available  
 at reasonable cost.  
 - (Dwg.0/0)  
 OPD - 1991-01-14  
 AN - 1992-242857 [30]

**Aq. acidic oxidising bath for removing tin@ or alloy layers - from printed circuit boards, contg. phenyl or benzyl quat. ammonium salt to prevent corrosion of copper**

Patent Number: DE4100839  
Publication date: 1992-07-16  
Inventor(s): TSCHANG CHUNG-JI (DE)  
Applicant(s): BASF AG (DE)  
Requested Patent: ☐ DE4100839  
Application Number: DE19914100839 19910114  
Priority Number(s): DE19914100839 19910114  
IPC Classification: C07C211/63; C23F1/44; C23G5/00; H05K3/22  
EC Classification: C23F1/44, H05K3/06C  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

Aq. acidic bath for removing tin or tin/lead coatings from copper surfaces consists of at least one (in)organic acid (A), at least one oxidising agent (B) and, as inhibitor of copper corrosion, a quat. ammonium salt of formula (I) at 0.05-1 g/l. In (I), R1 and R2 = 1-4C alkyl; R3 = 8-18C alkyl; R4 = H or 1-4C alkyl; Xm- = m-valent anion; m = 1-4; n = 0 or 1. Pref., R1, = R2 = Me; R3 = 10-18C alkyl; R4 = H; X = Cl, Br, F, sulphate, methanesulphonate NO3 or BF4; n = 1.

A is pref. HCl, HBr, H2SO4, MeSO3H, 2-hydroxyethane sulphonic acid, HNO3, HBF4 and/or 1-hydroxyethane -1,1-diphosphonate, pref. at 20-300 g/l. (B) is pref. H2O2 (at 1-20 g/l); FeCl3 (at 4-9 g/l) and/or HNO3 (at over 150 g/l). (I) is usually 0.05-0.3 g/l.

USE/ADVANTAGE - To remove temporary protecting layers from printed circuit boards. (I) can be used in all types of stripping baths; is effective at very low concn.; and is readily available at reasonable cost.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift  
⑩ DE 41 00 839 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 23 F 1/44**  
C 23 G 5/00  
C 07 C 211/63  
H 05 K 3/22

②① Aktenzeichen: P 41 00 839.1  
②② Anmeldetag: 14. 1. 91  
④③ Offenlegungstag: 16. 7. 92

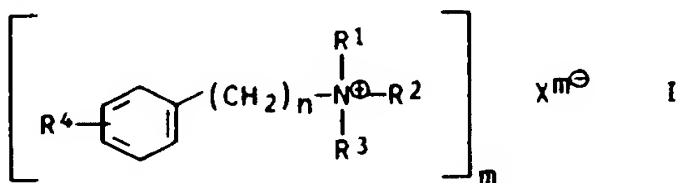
DE 41 00 839 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Tschang, Chung-Ji, 6702 Bad Dürkheim, DE

⑤④ Wäßriges saures Bad zur Entfernung von Zinn- und Zinn/Blei-Schichten von Kupferoberflächen

⑤⑦ Wäßriges saures Bad zur Entfernung von Zinn- und Zinn/Blei-Schichten von Kupferoberflächen, enthaltend im wesentlichen eine oder mehrere anorganische und/oder organische Säuren sowie ein oder mehrere Oxidationsmittel und zum Schutz der Kupferoberflächen als Inhibitoren quaternäre Ammoniumsalze I



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sup>3</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl,

R<sup>4</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

X<sup>m-</sup> ein m-fach geladenes Anion,

m je nach vorliegendem Anion 1, 2, 3 oder 4 und

n 0 oder 1,

in einer Konzentration von 0,05 bis 1,0 g/l.

DE 41 00 839 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues wäßriges saures Bad zur Entfernung von Zinn- und Zinn/Blei-Schichten von Kupferoberflächen, welches im wesentlichen eine oder mehrere anorganische und/oder organische Säuren sowie ein oder mehrere Oxidationsmittel enthält.

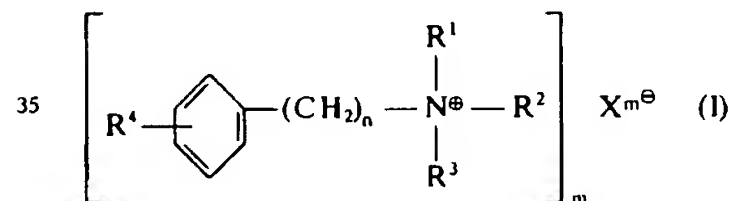
Bei der Herstellung von Leiterplatten bedient man sich häufig der Metallresisttechnik, um Leiterbahnen und Kontaktflächen während des Abätzens des Basiskupfers (Kupferkaschierung des Leiterplatten-Basismaterials) zu schützen. Hierbei wird auf die späteren Leiterbahnen und Kontaktflächen galvanisch eine Zinn- bzw. Zinn/Blei-Schicht aufgebracht, die von dem Bad, welches das Basiskupfer entfernt, nicht angegriffen wird. Wenn dann in einem nachfolgenden Herstellungsschritt die Leiterplatte mit einer Lötstopmmaske versehen werden soll, muß vorher diese Zinn- bzw. Zinn/Blei-Schicht wieder entfernt werden. Hierzu wird die Leiterplatte mit einem wäßrigen sauren, oxidierend wirkenden Bad behandelt. Hierbei ist in der Regel die Verwendung eines Inhibitors nötig, der verhindert, daß außer der zu entfernenden Schicht auch das darunterliegende Kupfer angegriffen oder gar abgeätzt wird.

Zum Schutze des Kupfers beim Abätzen (Strippen) der Zinn bzw. Zinn/Blei-Schichten wurden zahlreiche Inhibitoren vorgeschlagen. Gemäß DE-A-35 17 382 (1) kann man ein Bad auf der Basis Borfluorwasserstoffsäure/Wasserstoffperoxid verwenden, das als Inhibitor 8-Hydroxychinolin enthält. Die DE-A-32 12 410 (2) sieht als Inhibitoren schwefelfreie heterocyclische Verbindungen vor, die ein Stickstoffatom in der Form -NH- oder -N= als Ringglied enthalten. In der DE-A-37 38 307 (3) schließlich werden Blockcopolymere aus Propylenoxid und Ethylenoxid, Polyethylenglykol und Polyole als Inhibitoren empfohlen.

Nachteilig bei den genannten Inhibitoren ist jedoch, daß der Inhibitor jeweils nur in einem ganz Speziellen Bad, daß mit Nachteilen (Toxizität, Unwirtschaftlichkeit) behaftet sein kann, mit Erfolg eingesetzt werden kann oder erst in verhältnismäßig hohen Konzentrationen wirksam wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit die Bereitstellung eines Inhibitors, der universell für die verschiedensten Badsysteme anwendbar und vor allem in schon sehr geringen Konzentrationen wirksam ist und damit eine hohe Wirtschaftlichkeit des Ätzverfahrens bewirkt.

Demgemäß wurde ein wäßriges saures Bad zur Entfernung von Zinn- und Zinn/-Blei-Schichten von Kupferoberflächen gefunden, welches im wesentlichen eine oder mehrere anorganische und/oder organische Säuren sowie ein oder mehrere Oxidationsmittel enthält und welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es zum Schutz der Kupferoberflächen als Inhibitoren quaternäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben

$\text{R}^1, \text{R}^2$   $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl,

$\text{R}^3$   $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ -Alkyl,

$\text{R}^4$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl,

$\text{X}^{m\ominus}$  ein m-fach geladenes Anion,

m je nach vorliegendem Anion 1, 2, 3 oder 4 und n 0 oder 1,

in einer Konzentration von 0,05 bis 1,0 g/l enthält.

Quaternäre Ammoniumsalze des Types I sind im Prinzip bekannt, z. B. aus der Technischen Information TI/ES 1074d vom Februar 1990 der BASF Aktiengesellschaft über Protectol® KLC-Marken (4). Hierin wird quaternäres C12/C14-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid als kationisches biozides Tensid für die chemische, technische und die Reinigungsmittelindustrie empfohlen.

Als  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkylreste für  $\text{R}^1, \text{R}^2$  und  $\text{R}^4$  kommen z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl in Betracht.

Als geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ -Alkylreste für  $\text{R}^3$  sind beispielsweise n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl und n-Octadecyl zu nennen.

Bevorzugt werden Verbindungen I, bei denen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  für Methyl,  $\text{R}^3$  für  $\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$ -Alkyl  $\text{R}^4$  für Wasserstoff und n für 1 stehen.

Als Anionen X kommen die üblichen, normalerweise die Wasserlöslichkeit fördernden anorganischen oder organischen Anionen in Betracht, so vor allem Chlorid, Bromid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, 2-Hydroxyethansulfonat, p-Toluolsulfonat, Nitrat, Tetrafluoroborat, Perchlorat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Formiat, Acetat, Oxalat und Tartrat.

Hiervon werden die ein- oder zweifach ( $m = 1$  oder  $2$ ) geladenen Anionen Chlorid, Bromid, Fluorid, Sulfat, Methansulfonat, Nitrat und Tetrafluoroborat bevorzugt, insbesondere Chlorid und Methansulfonat.

Als anorganische oder organische Säuren eignen sich alle für derartige Bäder verwendbare protonenliefernde Verbindungen.

Die Wahl der Säuren richtet sich zweckmäßigerweise nach dem zu entfernenden Metall. Besteht die zu

entfernende Schicht aus Zinn allein, können z. B. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure verwendet werden. Zum Entfernen einer Zinn/Blei-Schicht ist es vorteilhaft, Salpetersäure, Methansulfonsäure, 2-Hydroxyethansulfonsäure oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure zu verwenden. Auch Tetrafluoroborsäure kann für beide Fälle verwendet werden. Mischungen der genannten Säuren sind ebenfalls einsetzbar. Die Konzentration der Säuren beträgt normalerweise 10 bis 500 g/l, insbesondere 20 bis 300 g/l.

Als Oxidationsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid in einer Konzentration von üblicherweise 0,5 bis 100 g/l, vorzugsweise 1 bis 20 g/l, und Eisen(III)-chlorid in einer Konzentration von üblicherweise 2 bis 15 g/l, vorzugsweise 4 bis 9 g/l, oder eine Mischung hieraus in Frage. Auch Salpetersäure kann als Oxidationsmittel verwendet oder mitverwendet werden, insbesondere wenn ihre Konzentration oberhalb von 150 g/l liegt.

Die Konzentration des erfindungsgemäßen Inhibitors beträgt 0,05 bis 1,0 g/l, sollte jedoch innerhalb dieses Bereiches auf das verwendete Bad nochmals abgestimmt werden. Dies kann durch einfache Ätzversuche an kleinen Leiterplattenstücken geschehen. Während bei zu geringer Inhibitor-Konzentration die Kupferschicht angegriffen wird, verlangsamt eine zu hohe Konzentration das Ätzen der Zinn- bzw. Zinn/Blei-Schicht. In den meisten Fällen genügt eine Konzentration von 0,05 bis 0,3 g/l.

Die Temperatur des erfindungsgemäßen Bades sollte zwischen 20 und 50°C, insbesondere zwischen 25 und 45°C liegen. Die Dauer der Ätzung beträgt in der Regel unter diesen Bedingungen 15 sec bis 10 min, insbesondere 30 sec bis 5 min.

Die erfindungsgemäßen Inhibitoren I sind universell für die verschiedensten Badsysteme anwendbar und vor allem in schon sehr geringen Konzentrationen wirksam. Die dadurch erzielte hohe Wirtschaftlichkeit des Ätzverfahrens wird noch durch die gute Zugänglichkeit der Verbindungen I und deren preiswerte Herstellungsmöglichkeiten unterstrichen.

### Beispiele

Die folgenden Beispiele demonstrieren die Wirkung der erfindungsgemäßen Bäder. Die Zusammensetzung der Bäder wird in den einzelnen Beispielen angeführt.

Zur Prüfung wurden jeweils ca. 70 ml der angegebenen Bäder in ein Reagenzglas mit einem Durchmesser von ca. 3 cm gefüllt. Dann wurde im Wasserbad auf 40°C thermostatisiert. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde ein Leiterplattenstück der Größe 2 x 5 cm einer Zinn/Blei-Schicht (Gewichts-Verhältnis 67 : 33) auf den Kupfer-Leiterbahnen in das Reagenzglas gegeben und das Abätzen der Zinn/Blei-Schicht beobachtet. Nach Waschen und Trocknen wurden die Leiterplatten unter dem Mikroskop auf Beschädigungen des Kupfers geprüft.

### Beispiel 1

Badzusammensetzung:

100 g Salzsäure (35 gew.-%ig)

200 g Salpetersäure (68 gew.-%ig)

50 g Wasserstoffperoxid (30 gew.-%ig)

0,08 g C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid als Inhibitor

ad 1000 ml Wasser

### Ergebnis

Innerhalb von 5 min war die Zinn/Blei-Schicht abgelöst. Nach weiteren 25 min Behandlungsdauer war kein Angriff auf das Kupfer der Leiterbahnen, Lötungen und Kontaktflächen feststellbar.

### Beispiel 2 (zum Vergleich)

Badzusammensetzung:

Wie in Beispiel 1, jedoch ohne Inhibitor

### Ergebnis

Innerhalb von 10 min war neben der Zinn/Blei-Schicht auch alles Kupfer vollständig abgeätzt.

### Beispiel 3

Badzusammensetzung:

300 g Salpetersäure (68 gew.-%ig)

100 g Methansulfonsäure (67 gew.-%ig)

0,16 g C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid als Inhibitor

ad 1000 ml Wasser

### Ergebnis

Innerhalb von 5 min war die Zinn/Blei-Schicht abgelöst. Ein Angriff auf Leiterbahnen, Lötungen und Kontaktflächen war nach weiteren 25 min nicht festzustellen.

## Beispiel 4 (zum Vergleich)

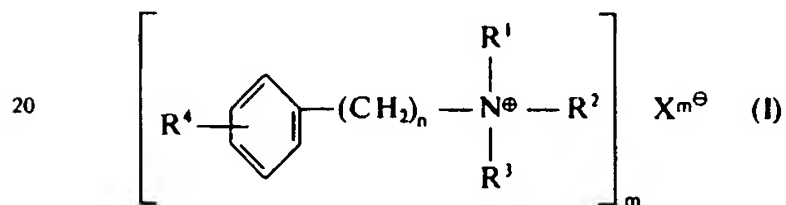
Badzusammensetzung:  
wie in Beispiel 3, jedoch ohne Inhibitor

## Ergebnis

Innerhalb von 5 min war neben der Zinn/Blei-Schicht auch alles Kupfer vollständig abgeätzt.

## Patentansprüche

1. Wäßriges saures Bad zur Entfernung von Zinn- und Zinn/Blei-Schichten von Kupferoberflächen, enthaltend im wesentlichen eine oder mehrere anorganische und/oder organische Säuren sowie ein oder mehrere Oxidationsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zum Schutz der Kupferoberflächen als Inhibitoren quaternäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben

$\text{R}^1, \text{R}^2$   $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl,

$\text{R}^3$   $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ -Alkyl,

$\text{R}^4$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl,

$\text{X}^{m\ominus}$  ein m-fach geladenes Anion,

m je nach vorliegendem Anion 1, 2, 3 oder 4 und

n 0 oder 1,

in einer Konzentration von 0,05 bis 1,0 g/l enthält.

2. Wäßriges saures Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es quaternäre Ammoniumsalze I enthält, bei denen die Variablen folgende Bedeutungen haben

$\text{R}^1, \text{R}^2$  Methyl,

$\text{R}^3$   $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ -Alkyl,

$\text{R}^4$  Wasserstoff,

$\text{X}^{m\ominus}$  Chlorid, Bromid, Fluorid, Sulfat, Methansulfonat, Nitrat oder Tetrafluoroborat,

m je nach vorliegendem Anion 1 oder 2 und

n 1.

3. Wäßriges saures Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Säuren Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure, 2-Hydroxyethansulfonsäure, Salpetersäure, Tetrafluoroborsäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure enthält.

4. Wäßriges saures Bad nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid, Eisen(III)-chlorid und/oder Salpetersäure enthält.

5. Verfahren zur Entfernung von Zinn- und Zinn/Blei-Schichten von Kupferoberflächen mittels eines wäßrigen sauren Bades, enthaltend im wesentlichen eine oder mehrere anorganische und/oder organische Säuren sowie ein oder mehrere Oxidationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad zum Schutz der Kupferoberflächen als Inhibitoren quaternäre Ammoniumsalze I gemäß Anspruch 1 enthält.